

**PROCEDE DE FABRICATION DE PASTILLES D'UN COMBUSTIBLE
NUCLEAIRE A BASE D'OXYDE MIXTE (U, Pu)O₂ OU (U, Th)O₂**

DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

L'invention se rapporte à un procédé de fabrication de pastilles d'un combustible nucléaire à base d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium ou d'uranium et de thorium.

10 En particulier, l'invention se rapporte à un procédé permettant de préparer des pastilles d'un combustible nucléaire à base d'oxyde mixte (U,Pu)O₂ - ou combustible MOX - qui présentent une microstructure hétérogène, c'est-à-dire formée d'au moins deux phases 15 distinctes, l'une dite uranifère car sensiblement exempte de plutonium, et l'autre dite plutonifère car riche en plutonium, et qui se caractérisent à la fois par une augmentation volumique de la phase plutonifère et par une augmentation de la taille des grains de 20 cette phase par rapport à celles observées dans les pastilles de combustible MOX à microstructure hétérogène fabriquées jusqu'à présent.

De telles pastilles présentent un grand intérêt pour la fabrication de crayons combustibles 25 destinés à de nombreux types de réacteurs nucléaires, notamment à des réacteurs à eau légère.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Le combustible, qui est utilisé dans le cœur d'un réacteur nucléaire, a pour rôle de fournir de 30 l'énergie sous forme de chaleur par fission des

nucléides (uranium, plutonium, thorium, ...) qu'il renferme, sous l'action des neutrons.

En toute situation de fonctionnement, ce combustible doit satisfaire simultanément à plusieurs 5 critères dont les plus importants sont :

1. d'évacuer l'énergie thermique dégagée par la fission vers le fluide caloporteur qui, à son tour, en assure l'évacuation hors du cœur du réacteur.

2. de supporter d'éventuelles variations 10 de puissance du réacteur sans perdre son intégrité.

3. de confiner les produits de fission : le combustible est, en effet, conçu et réalisé de façon à empêcher les produits de fission ou de capture engendrés par les réactions nucléaires de s'échapper du 15 cœur du réacteur.

Pour ce faire, la matière active est enfermée dans une enveloppe étanche, appelée gaine et qui constitue ce que les spécialistes de sûreté nucléaire nomment la "première barrière" de sûreté. 20 L'intégrité de cette gaine doit être parfaite et le demeurer pendant tout le temps de séjour du combustible dans le réacteur.

Cette exigence est directement liée au critère précédent, certains régimes transitoires de 25 puissance induisant, en effet, des Interactions Pastilles-Gaine (IPG) ou "Pellet Cladding Mechanical Interaction" (PCMI) en langue anglaise, consécutives à une dilatation des pastilles, qui sont susceptibles de provoquer dans certains cas une rupture de la gaine et, 30 partant, le passage des produits de fission dans le fluide caloporteur.

Ainsi, ce critère de confinement, qui touche à la sûreté nucléaire, doit être satisfait avant tous les autres.

4. de limiter le relâchement des gaz de fission : en effet, le relâchement de ces gaz, qui est un phénomène inévitable, doit être réduit au maximum pour ralentir le plus possible l'augmentation de la pression à l'intérieur de la gaine, une élévation trop importante de cette pression étant susceptible, là également, de conduire à une rupture de cette gaine et à une libération des produits de fission dans le fluide caloporteur.

Ce quatrième critère est déterminant en termes de rentabilité économique et l'un des buts de l'industrie nucléaire est de parvenir à augmenter le taux de combustion des combustibles de manière à en optimiser la gestion.

En ce qui concerne les combustibles nucléaires MOX, à base d'oxyde mixte $(U,Pu)O_2$, les procédés proposés à ce jour pour leur fabrication se répartissent en deux grandes familles :

- une première famille qui regroupe les procédés dits de "co-broyage direct", dans lesquels une poudre de UO_2 et une poudre de PuO_2 sont mélangées et co-broyées d'emblée dans les proportions voulues pour obtenir la teneur en plutonium spécifiée, c'est-à-dire la teneur en plutonium que présente le combustible en fin de fabrication, et le mélange résultant est pastillé, puis fritté ; et

30 - une deuxième famille qui regroupe les procédés dits "Broyage-Dilution", dans lesquels on

constitue au départ un mélange primaire de poudres "surconcentré" en plutonium par rapport à la teneur en plutonium spécifiée, que l'on dilue secondairement par adjonction de dioxyde d'uranium pour obtenir un mélange 5 final de poudres ; c'est ce mélange final que l'on pastille et que l'on fritte.

Dans cette deuxième famille de procédés, le procédé de référence est le procédé MIMAS (**M**ICronized **M**ASter Blend) dans lequel on soumet à un pastillage, 10 puis à un frittage, une charge de poudres préparée comme suit :

– réalisation d'un mélange primaire de poudres à teneur en plutonium supérieure à la teneur en plutonium spécifiée, par co-broyage d'une poudre de UO₂, d'une poudre de PuO₂ et éventuellement de chamotte (c'est-à-dire une poudre d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium provenant du recyclage des rebuts de fabrication), jusqu'à obtention d'une poudre micronisée et intimement mélangée ;

20 – réalisation d'un mélange final de poudres ayant la teneur en plutonium spécifiée par dilution de la poudre ainsi micronisée avec une poudre de UO₂ et éventuellement de la chamotte, et dans lequel on incorpore des additifs destinés à faciliter le 25 pastillage de ce mélange final (lubrifiant) et/ou à produire une certaine porosité au cours du frittage (agent porogène).

Les deux familles de procédés évoquées ci-dessus conduisent à des combustibles MOX présentant des 30 microstructures très différentes.

Ainsi, les combustibles MOX obtenus par les procédés de co-broyage direct se caractérisent par une répartition uniforme de l'uranium et du plutonium sous la forme d'une phase unique $(U,Pu)O_2$ à teneur en plutonium proche de la teneur spécifiée, cette uniformité de répartition résultant d'une interdiffusion chimique des cations U et Pu sous l'effet de la température de frittage ($\approx 1700^\circ\text{C}$).

Par contre, dans les procédés "Broyage-Dilution", les coefficients d'interdiffusion des cations U et Pu sont faibles en sorte qu'à l'issue du frittage, le mélange primaire de poudres se retrouve dans les combustibles sous la forme d'amas $(U,Pu)O_2$ riches en plutonium (ces amas correspondant à des agglomérats se formant au cours du broyage) dispersés dans une matrice d' UO_2 . Il en résulte que les combustibles MOX produits par les procédés "Broyage-Dilution" ont, eux, une microstructure type composée de trois phases, à savoir :

* une phase uranifère UO_2 prédominante, exempte de plutonium ;

* une phase constituée d'amas plutonifères $(U,Pu)O_2$ riches en plutonium et qui sont la trace du mélange primaire surconcentré en plutonium ; ainsi, leur teneur massique en plutonium est, par exemple, de l'ordre de 30% ; et

* une phase d'enrobage $(U,Pu)O_2$ à teneur en plutonium intermédiaire, par exemple de l'ordre de 10%.

Il peut paraître à première vue absurde de privilégier les procédés de type "Broyage-Dilution" puisqu'ils se traduisent par une homogénéité du mélange

de poudres soumis au pastillage et au frittage et, partant, des combustibles inférieure à celle obtenue par les procédés de co-broyage direct, avec une surconcentration locale en plutonium qui entraîne un
5 relâchement accru des gaz de fission par rapport à celui observé pour un combustible MOX à teneur moyenne uniformément répartie en plutonium.

En réalité, ce n'est pas le cas dans la mesure où il a été vérifié que, lors des rampes de puissance, aucune rupture de gaine liée à d'éventuelles interactions pastilles-gaine n'est intervenue avec des combustibles MOX produits par un procédé "Broyage-Dilution", ce qui est un critère déterminant en matière de sûreté.
10

15 De plus, les combustibles MOX issus des procédés "Broyage-Dilution" sont plus faciles à retraiter, une fois irradiés, que ceux obtenus par les procédés de co-broyage direct, et leurs rebuts de fabrication sont également plus faciles à recycler.

20 Il existe toutefois un réel besoin de combustibles MOX qui, tout en étant fabriqués par un procédé "Broyage-Dilution", présentent une plus grande homogénéité que celle observée dans les combustibles MOX obtenus jusqu'à présent par ce type de procédés, et
25 en particulier une meilleure répartition des amas plutonifères $(U/Pu)O_2$ au sein de la matrice d' UO_2 , de manière à diminuer le relâchement gazeux, notamment en régimes transitoires de puissance, et à optimiser ainsi leur utilisation.

La demande EP-A-1 081 716 [1] propose, pour obtenir une répartition plus homogène du plutonium dans des pastilles d'un combustible MOX produites par un procédé de type MIMAS, de diluer le mélange primaire UO₂/PuO₂ avec des billes de UO₂ de 20 à 50 µm de diamètre, ces billes étant obtenues en faisant précipiter, dans un bain d'ammoniac, de fines gouttelettes d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle contenant 0,5 à 2% d'épaississants organiques de type éthers de cellulose ou dextran, puis en soumettant les billes ainsi formées, après lavage et séchage par distillation azéotropique, à un traitement thermique, d'abord sous atmosphère oxydante pour les convertir en sesquioxide d'uranium (U₃O₈), puis sous atmosphère réductrice pour les convertir en UO₂.

En variante, la demande EP-A-1 081 716 propose de préparer le mélange primaire UO₂/PuO₂ avec des billes obtenues de façon analogue mais à partir de nitrate d'uranyl-plutonium.

Il est à noter qu'aucune indication n'est fournie dans ce document sur le gain réellement obtenu en matière d'homogénéité de répartition du plutonium.

La demande FR-A-2 738 076, correspondant au brevet US-A-5,841,200, [2] décrit, elle, un procédé de type MIMAS permettant de produire des pastilles d'un combustible MOX qui présentent une taille de grains plus élevée tout en étant aptes à être, d'une part, rectifiées à sec, et, d'autre part, dissoutes dans les solutions nitriques classiquement utilisées pour le retraitement des combustibles nucléaires irradiés.

Dans ce procédé, une cire organique de formule $C_{17}H_{37}NO_3S$ est ajoutée au mélange primaire UO_2/PuO_2 à une concentration massique de 0,1 à 1%.

L'ajonction de cette cire a pour effet de faciliter la répartition de la poudre de PuO_2 au sein du mélange primaire de poudres UO_2/PuO_2 , ce qui se traduit par une amélioration de la répartition du plutonium dans les amas plutonifères $(U,Pu)O_2$ issus du mélange primaire de poudres. Elle a également pour effet de réduire la formation d'agglomérats au cours du co-broyage de ces poudres, d'améliorer la coulabilité du mélange final, et d'augmenter la taille des grains dans les zones riches en plutonium.

En revanche, ce document ne fait pas état d'un éventuel effet de la cire sur la répartition des amas plutonifères $(U/Pu)O_2$ dans la matrice d' UO_2 .

Les Inventeurs se sont donc fixé pour but de fournir un procédé "Broyage-Dilution" de fabrication de pastilles d'un combustible nucléaire à base d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium qui conduise à des pastilles présentant une plus grande homogénéité, et en particulier une répartition plus homogène des amas plutonifères $(U/Pu)O_2$ au sein de la matrice d' UO_2 , que les pastilles de combustible MOX produites jusqu'à présent par le procédé MIMAS classique.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ce but est atteint par la présente invention qui propose un procédé de fabrication de pastilles d'un combustible nucléaire à base d'oxyde mixte $(U,Pu)O_2$ ou $(U,Th)O_2$, ayant une teneur spécifiée

en plutonium ou en thorium, lequel procédé comprend les étapes suivantes :

- a) préparation d'un mélange primaire de poudres ayant une teneur en plutonium ou en thorium supérieure à la teneur spécifiée du combustible, par co-broyage d'une poudre P1 de UO_2 et d'une poudre P2 de PuO_2 ou de ThO_2 ,
 - b) tamisage du mélange primaire de poudres,
 - c) préparation d'un mélange final de poudres ayant la teneur spécifiée en plutonium ou en thorium du combustible par mélange du tamisat obtenu à l'étape b) avec une poudre P3 de UO_2 et, éventuellement, un ou plusieurs adjuvants,
 - d) pastillage du mélange final de poudres ainsi obtenu, et
 - e) frittage des pastilles obtenues,
- et est caractérisé en ce qu'on incorpore au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les oxydes de chrome, d'aluminium, de titane, de magnésium, de vanadium et de niobium, les précurseurs de ces oxydes et les composés inorganiques aptes à apporter l'élément soufre au cours de l'étape e), dans au moins l'une des poudres P1, P2 et P3 et/ou dans au moins l'un des mélanges primaire ou final de poudres.
- Ainsi, le procédé conforme à l'invention est un procédé qui reprend les caractéristiques essentielles du procédé MIMAS, mais dans lequel la charge de poudres destinée à être pastillée et frittée contient au moins un oxyde de chrome, d'aluminium, de titane, de magnésium, de vanadium ou de niobium, ou bien un précurseur de l'un de ces oxydes, ou encore un

composé inorganique apte à apporter aux pastilles du soufre au cours de leur frittage, les Inventeurs ayant, en effet, constaté que la présence d'un tel composé dans ladite charge de poudres se traduit, de manière 5 surprenante, par une distribution volumique plus importante du plutonium dans les pastilles après frittage, traduisant une plus grande homogénéité de ces pastilles, et en particulier une répartition plus homogène des amas plutonifères $(U,Pu)O_2$ dans la matrice 10 d' UO_2 .

Les Inventeurs ont également constaté qu'un bénéfice similaire est obtenu sur la distribution volumique du thorium dans le cas de pastilles de combustible à base d'oxyde mixte $(U,Th)O_2$.

15 Au sens de la présente invention, on entend par précurseur d'un oxyde de chrome, d'aluminium, de titane, de magnésium, de vanadium ou de niobium, tout composé apte à former un tel oxyde dans les pastilles au cours de leur frittage, c'est-à-dire pendant l'étape 20 e) du procédé.

Il convient de noter que l'utilisation d'oxydes métalliques et de composés soufrés dans la fabrication de pastilles de combustible nucléaire n'est pas nouvelle en elle-même.

25 Ainsi, l'emploi d'oxydes métalliques a déjà été proposé dans le brevet US 6,235,223 [3] pour améliorer la rétention des gaz de fission dans des pastilles d'un combustible d'oxyde mixte $(U,Pu)O_2$ préparées par un procédé de co-broyage direct. De même, 30 il a été proposé dans la demande internationale PCT WO-A-00/49621 [4] d'ajouter à un combustible à base

d' UO_2 , de ThO_2 ou de PuO_2 du chrome sous forme de Cr_2O_3 , également dans le but d'augmenter le temps de rétention des gaz de fission dans ce combustible.

Par ailleurs, la demande FR-A-2 827 071 [5] 5 décrit un procédé de fabrication d'un combustible à base de UO_2 ou d'un oxyde mixte $(\text{U},\text{Pu})\text{O}_2$, qui est également destiné à améliorer la rétention des gaz de fission et dans lequel tout ou partie de la poudre de UO_2 utilisée est préalablement traitée par un gaz 10 soufré tel que CS_2 ou H_2S , de manière à ce qu'elle renferme du soufre, notamment sous forme d'oxysulfure d'uranium.

Ce qui, en revanche, est nouveau est le fait d'utiliser des oxydes métalliques et des composés 15 soufrés inorganiques dans un procédé de type MIMAS, et ce qui est totalement inattendu est que cette utilisation se traduise par une distribution volumique plus importante du plutonium ou du thorium accompagnée d'un grossissement de la taille des grains.

Selon un premier mode de mise en œuvre 20 préféré du procédé conforme à l'invention, le composé est du sesquioxide de chrome (Cr_2O_3) ou un précurseur de celui-ci comme, par exemple, le chromate d'ammonium de formule $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, l'acétate de chrome de formule 25 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ou le nitrate de chrome de formule $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$.

Lorsque le composé est du Cr_2O_3 , alors il 30 est, de préférence, présent dans le mélange final de poudres en une proportion massique de 500 à 5000 ppm et, mieux encore, de 1500 à 3000 ppm. S'il s'agit d'un précurseur de cet oxyde, la quantité de précurseur présent dans le mélange final de poudres est ajustée de

manière à conférer aux pastilles, au cours de l'étape e), une proportion massique en Cr₂O₃ comprise dans les gammes précitées.

En variante, le composé peut également être 5 du trioxyde d'aluminium Al₂O₃, du dioxyde de titane TiO₂ ou du trioxyde de titane Ti₂O₃, de l'oxyde de magnésium MgO, du pentoxyde de vanadium V₂O₅ ou du pentoxyde de niobium Nb₂O₅.

Selon un autre mode de mise en œuvre 10 préféré du procédé conforme à l'invention, le composé est un composé inorganique apte à apporter l'élément soufre au cours de l'étape e) de ce procédé.

Conformément à l'invention, ce composé est, de préférence, de l'oxysulfure d'uranium (UOS) mais il 15 peut également être un autre composé du système ternaire U-O-S comme UO₂SO₃, ou un composé soufré n'appartenant pas à ce système comme, par exemple, US₂ ou (NH₄)N(SO₃NH₄)₂.

Lorsque le composé est un composé apte à 20 apporter du soufre, alors il est, de préférence, présent dans le mélange final de poudres en une proportion massique telle qu'il permet d'apporter aux pastilles de 50 à 2000 ppm de soufre élémentaire et, mieux encore, de 50 à 1000 ppm de soufre élémentaire. 25 Ainsi, par exemple, si ce composé est de l'UOS, la proportion massique du mélange final de poudres en UOS est préférentiellement de 440 à 18000 ppm (0,044%-1,8%) et, de façon particulièrement préférée, de 440 à 9000 ppm (0,044%-0,9%).

30 Comme précédemment mentionné, le composé peut être incorporé dans l'une ou plusieurs des poudres

P1 (UO_2), P2 (PuO_2 ou ThO_2) et P3 (UO_2) utilisées pour préparer les mélanges primaire et final de poudres. On préfère toutefois l'incorporer directement dans l'un de ces mélanges ou, en variante, dans ces deux mélanges,
5 pour des raisons de simplicité de mise en œuvre.

Lorsque tout ou partie du composé est incorporé dans le mélange primaire de poudres, cette incorporation est réalisée soit au cours de l'étape a), auquel cas le composé est broyé conjointement avec les
10 poudres P1 et P2, soit entre l'étape a) et l'étape b) du procédé, auquel cas ce dernier comprend une étape supplémentaire qui consiste à mélanger le mélange primaire obtenu à l'étape a) avec le composé jusqu'à obtention d'un ensemble homogène.

15 Cette opération de mélange est, de préférence, effectuée dans un mélangeur énergétique tel qu'un mélangeur à turbine ou un broyeur à couteau.

Lorsque tout ou partie du composé est incorporé dans le mélange final de poudres, cette
20 incorporation est, de préférence, réalisée au cours de l'étape c), auquel cas le tamisat obtenu à l'étape b) est mélangé avec le composé et le ou les éventuels adjuvants jusqu'à obtention d'un ensemble homogène.

Cette opération de mélange est, elle,
25 préférentiellement effectuée dans un mélangeur doux, par exemple de type Turbula à mouvement oscillo-rotatif, afin d'éviter de casser les agglomérats de poudre formant le tamisat.

Dans tous les cas, le composé est, de
30 préférence, utilisé sous forme pulvérulente.

Conformément à l'invention, l'étape a) de préparation du mélange primaire de poudres est réalisée en co-broyant, par exemple dans un broyeur à boulets, les poudres P1 (UO_2) et P2 (PuO_2 ou ThO_2), 5 éventuellement en présence du composé, dans des proportions telles que la teneur massique en plutonium ou en thorium de ce mélange soit comprise entre 25 et 35%.

Ce co-broyage, qui peut également être réalisé dans un autre type de broyeur comme, par exemple, un broyeur à attrition ou un broyeur à jet de gaz, dure généralement de 3 à 6 heures. Il induit la formation d'agglomérats de poudre conduisant à un spectre granulométrique très étalé du mélange issu du 15 broyeur, de quelques μm (microns) à plus de 1 mm.

L'étape b) de tamisage du mélange primaire de poudres, qui sert à calibrer ce mélange, est réalisée au moyen d'un tamis, par exemple en acier inoxydable, présentant, de préférence, des ouvertures 20 de dimension inférieure ou égale à 250 μm afin de ne retenir que les agglomérats de poudre dont la taille est au plus égale à cette dimension.

L'étape c) est, elle, réalisée de manière à amener la teneur massique en plutonium ou en thorium du 25 mélange final de poudres à une valeur de 3 à 12%.

Conformément à l'invention, de la chamotte provenant du recyclage des rebuts de fabrication peut être ajoutée, soit au mélange primaire de poudres, soit au mélange final de poudres, soit encore aux deux.

30 Par ailleurs, le ou les adjuvants susceptibles d'être incorporés dans le mélange final de

poudres au cours de l'étape c) sont essentiellement un ou plusieurs lubrifiants destinés à faciliter le pastillage de ce mélange comme le stéarate de zinc ou le stéarate d'aluminium, et/ou un ou plusieurs agents 5 porogènes destinés à abaisser et à contrôler la densité des pastilles comme l'azodicarbonamide, connu sous le nom commercial d'AZB, ce(s) agent(s) lubrifiant(s) et ce(s) agent(s) porogène(s) étant préférentiellement ajoutés dans des proportions respectives ne dépassant 10 pas 0,5% en masse de la masse totale du mélange final de poudres.

L'étape d) de pastillage du mélange final de poudres est réalisée au moyen d'une presse, par exemple hydraulique, dont les paramètres sont optimisés 15 et contrôlés en fonction des caractéristiques géométriques et d'aspect des pastilles obtenues par des prélèvements réguliers. Une pression convenable est, par exemple, de 500 MPa.

L'étape e) de frittage est, de préférence, effectuée à une température de 1700°C ou proche de celle-ci, sous une atmosphère gazeuse conduisant à un potentiel d'oxygène ΔG_{O_2} de -476 à -372 KJ/mol à la température de frittage. Ainsi, il peut notamment s'agir d'un mélange humidifié d'argon et d'hydrogène 25 contenant 5% d'hydrogène et dont la teneur en eau est de 100 à 2500 ppm, cette teneur en eau étant préférentiellement d'environ 850 ppm dans le cas où les pastilles renferment du Cr₂O₃, et d'environ 1000 ppm dans le cas où elles renferment de l'UOS.

A l'issue du frittage, les pastilles peuvent être soumises à une rectification, laquelle

peut être effectuée sur une rectifieuse sans centre et à sec, afin d'obtenir des pastilles satisfaisant à la spécification de diamètre.

Les pastilles obtenues par le procédé
5 conforme à l'invention présentent les caractéristiques suivantes :

– une densité hydrostatique de l'ordre de 95 à 97% de la densité théorique ;

10 base d'analyses optiques (microscope optique), par deux phases distinctes : une phase uranifère comprenant peu ou pas de plutonium et une phase plutonifère ou thorifère comprenant du plutonium ou du thorium en quantité notable ;

15 – une microstructure caractérisée, sur la base d'analyses électroniques (MEB ou analyses à la microsonde électronique ou microsonde de Castaing), par deux à quatre phases distinctes suivant la précision de la mesure et la concentration en plutonium ou en 20 thorium ;

– une phase plutonifère ou thorifère qui, sur la base d'analyses optiques, apparaît occuper au moins 50%, généralement plus de 60% et peut atteindre 70%, voire 80% du volume total des pastilles et qui, 25 sur la base d'analyses électroniques, apparaît occuper plus de 70% et peut atteindre 95% du volume total des pastilles.

A titre de comparaison, la phase plutonifère d'un combustible MOX produit par le procédé
30 MIMAS classique apparaît représenter, sur la base d'analyses optiques, au mieux 45% du volume total des

pastilles et, sur la base d'analyses électroniques, au mieux 64% de ce volume.

De plus, les analyses à la microsonde électronique montrent que, dans les pastilles obtenues 5 par le procédé conforme à l'invention, la diminution du volume occupé par la phase uranifère s'accompagne d'une diminution du volume occupé par les amas plutonifères ou thorifères et ce, au profit d'une phase d'enrobage à teneur intermédiaire en plutonium ou en thorium qui 10 augmente d'un facteur au moins égal à 1,5 et généralement compris entre 1,6 et 2, traduisant une plus grande homogénéité de ces pastilles, et en particulier une répartition plus homogène des amas plutonifères ou thorifères dans la matrice d' UO_2 .

15 Par ailleurs, une attaque chimique de chacune des phases constituant les pastilles après frittage met en évidence une taille de grains d'environ 5-6 μm dans la phase uranifère, alors qu'elle est généralement comprise entre 10 à 20 μm et peut 20 atteindre 40, voire 50 μm , dans la phase plutonifère ou thorifère.

A titre de comparaison, la taille des grains de la phase plutonifère d'un combustible MOX produit par le procédé MIMAS classique est de 5-6 μm , 25 comme celle des grains de la phase uranifère.

Ainsi, à une répartition plus homogène du plutonium ou du thorium, les pastilles obtenues par le procédé conforme à l'invention allient une taille de grains supérieure dans la phase plutonifère ou 30 thorifère, laissant présager une augmentation significative des performances du combustible en

réacteur par une diminution des taux de combustion locaux et, partant, une réduction du relâchement des gaz de fission.

Il est à noter que l'obtention simultanée
5 des deux phénomènes, à savoir la répartition plus homogène du plutonium ou du thorium et la croissance granulaire accrue dans la phase platonifère ou thorifère, est observée indépendamment de l'étape à laquelle l'incorporation du composé est réalisée.

10 L'invention a aussi pour objet des pastilles d'un combustible nucléaire à base d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium ou d'oxyde mixte d'uranium et de thorium, susceptibles d'être obtenues par un procédé tel que précédemment défini.

15 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture du complément de description qui suit, qui se rapporte à des exemples de fabrication de pastilles de combustibles nucléaires à base d'oxyde mixte $(U, Pu)O_2$
20 par le procédé conforme à l'invention, et qui se réfère aux dessins annexés.

Bien entendu, les exemples qui suivent ne sont donnés qu'à titre d'illustrations de l'objet de l'invention et ne constituent en aucun cas une
25 limitation de cet objet.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 correspond à une photographie prise au microscope optique et montrant la
30 microstructure de pastilles de combustible à base d'oxyde mixte $(U, Pu)O_2$ fabriquées par un premier

exemple de mise en œuvre du procédé conforme à l'invention utilisant du Cr₂O₃ comme additif.

La figure 2 correspond à deux photographies, respectivement A et B, prises au microscope optique à deux grossissements différents, et montrant la microstructure de pastilles de combustible à base d'oxyde mixte (U,Pu)O₂ fabriquées par un procédé analogue à celui utilisé pour réaliser la pastille dont la microstructure est montrée sur la figure 1, mais sans ajout de Cr₂O₃.

La figure 3 correspond à une photographie prise au microscope optique et montrant la microstructure de pastilles de combustible à base d'oxyde mixte (U,Pu)O₂ fabriquées par un deuxième exemple de mise en œuvre du procédé conforme à l'invention utilisant du Cr₂O₃ comme additif.

La figure 4 correspond à une photographie prise au microscope optique et montrant la microstructure de pastilles de combustible à base d'oxyde mixte (U,Pu)O₂ fabriquées par un troisième exemple de mise en œuvre du procédé conforme à l'invention utilisant du Cr₂O₃ comme additif.

La figure 5 correspond à deux photographies, respectivement A et B, prises au microscope optique à deux grossissements différents, et montrant la microstructure de pastilles de combustible à base d'oxyde mixte (U,Pu)O₂ fabriquées par un quatrième exemple de mise en œuvre du procédé conforme à l'invention utilisant de l'UOS comme additif.

La figure 6 correspond à une photographie prise au microscope optique et montrant la

microstructure de pastilles de combustible à base d'oxyde mixte $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ fabriquées par un cinquième exemple de mise en œuvre du procédé conforme à l'invention utilisant de l'UOS comme additif.

5

**EXEMPLES DE MISE EN ŒUVRE DU PROCEDE CONFORME A
L'INVENTION**

Exemple 1 :

On prépare un mélange primaire de poudres -
10 ou mélange MP1 - de 748,3 g et présentant une teneur massique en plutonium de 25% en co-broyant 543,7 g d'une poudre de UO_2 ($\text{U}/\text{O} \sim 2,18$) et 204,6 g d'une poudre de PuO_2 dans une jarre à boulets pendant 4 heures.

15 A l'issue de ce broyage, 8 g du mélange MP1 sont brassés avec 0,04 g de Cr_2O_3 (correspondant à une proportion massique de 5000 ppm) dans un mélangeur à turbine (vitesse de rotation de la cuve : 10 tr/min ; vitesse de rotation de la turbine : 3000 tr/min)
20 pendant 3 cycles de 10 minutes chacun.

Le mélange, qui en résulte, est tamisé sur un tamis dont les ouvertures ont une dimension de 80 μm pour ne conserver que les agglomérats de poudre de taille inférieure ou égale à 80 μm .

25 8,04 g du tamisat sont ensuite mélangés à 12 g d'une poudre de UO_2 identique à celle utilisée pour préparer le mélange MP1, en présence de 0,06 g de stéarate de zinc (StZn) pour obtenir un mélange final de poudres ayant une teneur massique en plutonium de
30 11%.

Ce mélange final est réalisé dans un mélangeur Turbula pendant 30 minutes et à une vitesse de 60 tr/minute. Sa composition massique est la suivante : 88,5% de UO₂, 11% de PuO₂, 0,2% de Cr₂O₃ et 5 0,3% de StZn.

Il est ensuite pastillé à l'aide d'une presse hydraulique, sous une pression de 500 MPa. Les pastilles obtenues ont une géométrie cylindrique caractérisée par une hauteur et un diamètre proches de 10 6 mm.

Elles sont soumises à un frittage à 1700°C sous atmosphère d'argon hydrogéné (95% Ar/5% H₂) et humidifié par 850 ppm d'eau (pH₂/pH₂O ~ 60), ce qui permet de garantir un potentiel d'oxygène ΔGO₂ 15 d'environ -410 KJ/mol, thermodynamiquement favorable à l'apparition d'une phase liquide propice au grossissement granulaire.

A l'issue de ce frittage, les pastilles se caractérisent par :

- 20 • une densité hydrostatique égale à 96,3% de la densité théorique qui est, elle, de 11,02 ;
- une microstructure qui, comme visible sur la figure 1, présente des amas riches en UO₂ (phase uranifère) dispersés dans une matrice contenant 25 le plutonium (phase plutonifère) ;
- une fraction volumique qui est de 40% pour la phase uranifère et de 60% pour la phase plutonifère en microscopie optique ; et
- des grains dont la taille moyenne est de 5 µm 30 dans la phase uranifère et de 17 µm dans la phase plutonifère.

A titre comparatif, des pastilles témoins fabriquées par le même procédé mais sans adjonction de Cr₂O₃ sont caractérisées par :

- 5 • une microstructure qui, comme visible sur la figure 2, parties A et B, présente des amas riches en PuO₂ (phase plutonifère) dispersés dans une matrice riche en uranium (phase uranifère) ;
- 10 • une fraction volumique qui, sur la base d'analyses optiques, est de 55% pour la phase uranifère et de 45% pour la phase plutonifère ; et
- des grains dont la taille moyenne est de 5 à 6 µm dans la phase uranifère comme dans la phase plutonifère.

15 Ainsi, la présence de chrome dans les pastilles préparées conformément à l'invention se traduit par une nette diminution du volume de la phase uranifère et des amas (U,Pu)₂O₃ au profit d'une phase d'enrobage, à teneur intermédiaire en plutonium, qui 20 augmente d'un facteur de 2.

Exemple 2 :

Une fraction du mélange MP1 préparé dans l'exemple 1 est prélevée et tamisée sur un tamis dont 25 les ouvertures mesurent 250 µm pour ne conserver que les agglomérats de poudre de taille inférieure ou égale à 250 µm.

30 8 g du tamisat sont ensuite mélangés à 12 g d'une poudre de UO₂ identique à celle utilisée pour préparer le mélange MP1, en présence de 0,04 g de Cr₂O₃ (correspondant à une proportion massique de 2000 ppm)

et de 0,06 g de StZn pour obtenir un mélange final de poudres ayant une teneur massique en plutonium de 11%.

Ce mélange final est réalisé dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1. Sa 5 composition massique est la suivante : 88,5% de UO₂, 11% de PuO₂, 0,2% de Cr₂O₃ et 0,3% de StZn.

Il est ensuite pastillé et les pastilles sont frittées comme décrit dans l'exemple 1.

A l'issue de ce frittage, les pastilles se 10 caractérisent par :

- une densité hydrostatique égale à 96,7% de la densité théorique qui est, elle, de 11,02 ;
- une microstructure qui, comme visible sur la figure 3, présente des amas riches en UO₂ (phase 15 uranifère) dispersés dans une matrice riche en plutonium (phase plutonifère) ;
- une fraction volumique qui, sur la base d'analyses optiques, est de 50% pour la phase uranifère et de 50% pour la phase plutonifère ;
- 20 et
- des grains dont la taille moyenne est de 5 µm dans la phase uranifère et de 15 µm dans la phase plutonifère.

La présence de chrome dans les pastilles 25 préparées conformément à l'invention est donc à l'origine d'une nette diminution du volume de la phase uranifère et des amas (U,Pu)O₂ au profit d'une phase d'enrobage, à teneur intermédiaire en plutonium, qui augmente d'un facteur de 1,8.

30 Des pastilles sont également fabriquées en suivant le même protocole opératoire que celui qui

vient d'être décrit, exception faite que la fraction du mélange MP1 est tamisée sur un tamis dont les ouvertures mesurent 80 µm pour ne conserver que les agglomérats de poudre de taille inférieure ou égale à 5 cette dimension. Cette différence de tamisage se traduit par une légère augmentation, dans les pastilles, de la fraction volumique de la phase plutonifère qui atteint la valeur de 56%.

10 **Exemple 3 :**

8 g du mélange MP1 préparé dans l'exemple 1 sont brassés avec 0,016 g de Cr₂O₃ correspondant à une proportion massique de 2000 ppm) dans un mélangeur à turbine(vitesse de rotation de la cuve : 10 tr/min ; 15 vitesse de rotation de la turbine : 3000 tr/min) pendant 3 cycles de 10 minutes chacun.

Le mélange, qui en résulte, est tamisé sur un tamis dont les ouvertures mesurent 80 µm pour ne conserver que les agglomérats de poudre de taille 20 inférieure ou égale à 80 µm.

8,016 g du tamisat sont ensuite mélangés à 12 g d'une poudre de UO₂ identique à celle utilisée pour préparer le mélange MP1, en présence de 0,024 de Cr₂O₃ et de 0,06 g de StZn pour obtenir un mélange 25 final de poudres ayant une teneur massique en plutonium de 11%.

Ce mélange est réalisé dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1. Sa composition massique finale est la suivante : 88,5% de 30 UO₂, 11% de PuO₂, 0,2% de Cr₂O₃ et 0,3% de StZn.

Il est ensuite pastillé et les pastilles sont frittées comme décrit dans l'exemple 1.

Après frittage, ces pastilles se caractérisent par :

- 5 • une densité hydrostatique égale à 95,9% de la densité théorique (11,02) ;
- 10 • une microstructure qui, comme visible sur la figure 4, présente des amas riches en UO₂ (phase uranifère) dispersés dans une matrice riche en plutonium (phase plutonifère) ;
- 15 • une fraction volumique qui, sur la base d'analyses optiques, est de 30% pour la phase uranifère et de 70% pour la phase plutonifère ; et
- 20 • des grains dont la taille moyenne est de 5 µm dans la phase uranifère et de 16 µm dans la phase plutonifère.

Ainsi, la présence de chrome dans les pastilles se traduit par une nette diminution du volume de la phase uranifère au profit de la phase plutonifère qui augmente d'un facteur de 1,6.

Exemple 4 :

Une fraction du mélange MP1 préparé dans l'exemple 1 est prélevée et tamisée sur un tamis aux ouvertures de 250 µm pour ne conserver que les agglomérats de poudre mesurant au plus 250 µm.

8 g du tamisat sont ensuite mélangés à 12 g d'une poudre de UO₂ identique à celle utilisée pour préparer le mélange MP1, en présence de 0,048 g de UOS (correspondant à une proportion massique de 2400 ppm,

soit 270 ppm de soufre élémentaire) et de 0,04 g de StZn pour obtenir un mélange final de poudres ayant une teneur massique en plutonium de 11%.

5 Ce mélange est réalisé dans un mélangeur Turbula pendant 30 minutes et à une vitesse de 60 tr/minute.

Sa composition massique finale est la suivante : 88,56% de UO₂, 11% de PuO₂, 0,24% de UOS et 0,2% de StZn.

10 Il est ensuite pastilléé au moyen d'une presse hydraulique, sous une pression de 500 MPa. Les pastilles obtenues ont une géométrie cylindrique caractérisée par une hauteur et un diamètre proches de 6 mm.

15 Elles sont soumises à un frittage à 1700°C sous atmosphère d'argon hydrogéné (95% Ar/5% H₂) et humidifié par 1000 ppm d'eau (pH₂/pH₂O ~ 50).

A l'issue de ce frittage, les pastilles se caractérisent par :

- 20
- une densité hydrostatique égale à 96,4% de la densité théorique (11,02) ;
 - une microstructure qui, comme visible sur la figure 5, présente des amas riches en UO₂ (phase uranifère) dispersés dans une matrice riche en 25 plutonium (phase plutonifère) ;
 - une fraction volumique qui, sur la base d'analyses optiques, est de 30% pour la phase uranifère et de 70% pour la phase plutonifère ; et

- des grains dont la taille moyenne est de 5 µm dans la phase uranifère et de 13 µm dans la phase plutonifère.

Là également, la présence de soufre dans
5 les pastilles se traduit par une nette diminution du volume de la phase uranifère au profit de la phase plutonifère qui augmente d'un facteur de 1,6 à 1,8.

Des pastilles sont également fabriquées en suivant le même protocole opératoire que celui qui
10 vient d'être décrit, exception faite que la fraction du mélange MP1 est tamisée sur un tamis dont les ouvertures mesurent 80 µm pour ne conserver que les agglomérats de poudre de taille inférieure ou égale à ces ouvertures. Cette différence de tamisage se traduit
15 par une augmentation, dans les pastilles, de la fraction volumique de la phase plutonifère qui atteint la valeur de 80%.

Exemple 5 :

20 8 g du mélange MP1 préparé dans l'exemple 1 sont prélevés et brassés avec 0,019 g de UOS (correspondant à une proportion massique de 2400 ppm) dans un mélangeur Turbula, pendant 10 minutes et à une vitesse de rotation de la cuve de 60 tr/minute.

25 Le mélange, qui en résulte, est tamisé sur un tamis dont les ouvertures mesurent 80 µm pour ne conserver que les agglomérats de poudre de taille inférieure ou égale à 80 µm.

30 8,019 g du tamisat sont ensuite mélangés à 12 g d'une poudre de UO₂ identique à celle utilisée pour préparer le mélange MP1, en présence de 0,029 g de

UOS et de 0,04 g de StZn pour obtenir un mélange final de poudres ayant une teneur massique en plutonium de 11%.

5 Ce mélange est réalisé dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 4. Sa composition massique finale est la suivante : 88,56% de UO₂, 11% de PuO₂, 0,24% de UOS et 0,2% de StZn.

Il est ensuite pastillé et les pastilles sont frittées comme décrit dans l'exemple 4.

10 Après frittage, ces pastilles se caractérisent par :

- une densité hydrostatique égale à 96,4% de la densité théorique (11,02) ;
- une microstructure qui, comme visible sur la 15 figure 6, présente des amas riches en UO₂ (phase uranifère) dispersés dans une matrice riche en plutonium (phase plutonifère) ;
- une fraction volumique qui, sur la base d'analyses optiques, est de 25% pour la phase uranifère et de 75% pour la phase plutonifère ;
- 20 et
- des grains dont la taille moyenne est de 5 µm dans la phase uranifère et de 10 µm dans la phase plutonifère.

25 La présence de soufre dans les pastilles est donc à l'origine d'une nette diminution du volume de la phase uranifère au profit de la phase plutonifère qui augmente d'un facteur de 1,7.

Le tableau 1 ci-après regroupe les valeurs 30 précédemment mentionnées des fractions volumiques des phases uranifère et plutonifère déterminées sur la base

d'analyses optiques - ce type d'analyses représentant la méthode de référence - pour les pastilles fabriquées conformément à l'invention dans les exemples 1 à 5, ainsi que celles des pastilles témoins décrites dans 5 l'exemple 1.

Ce tableau présente également les valeurs des fractions volumiques de ces mêmes phases telles qu'obtenues sur la base d'analyses électroniques, plus précisément d'analyses à la microsonde électronique, 10 pour les pastilles fabriquées conformément à l'invention dans les exemples 1, 2 et 4 et pour lesdites pastilles témoins.

Ces dernières valeurs diffèrent sensiblement des valeurs précédentes, les analyses à la 15 microsonde électronique permettant, en effet, de déterminer les fractions volumiques des différentes phases constitutives des pastilles de façon beaucoup plus précise que les analyses optiques de référence, en prenant en compte la concentration de chaque élément.

TABLEAU 1

Pastilles	Fractions volumiques (%) analyses optiques		Fractions volumiques (%) analyses électroniques	
	Phase uranifère	Phase plutonifère	Phase uranifère	Phase plutonifère
Exemple 1	40	60	21	79
Exemple 2 • tamisage à 250 µm • tamisage à 80 µm	50 44	50 56	23 -	77 -
Exemple 3	30	70	-	-
Exemple 4 • tamisage à 250 µm • tamisage à 80 µm	30 20	70 80	- 5	95 -
Exemple 5	25	75	-	-
Témoins	55	45	36	64

BIBLIOGRAPHIE

- [1] EP-A-1 081 716
5 [2] FR-A-2 738 076 & US-A-5,841,200

[3] US-B- 6,235,223

10 [4] WO-A-00/49621

[5] FR-A-2 827 071

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de pastilles d'un combustible nucléaire à base d'oxyde mixte d'uranium et
5 de plutonium ou d'oxyde mixte d'uranium et de thorium,
ayant une teneur spécifiée en plutonium ou en thorium,
ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) préparation d'un mélange primaire de poudres ayant une teneur en plutonium ou en thorium
10 supérieure à la teneur spécifiée du combustible, par co-broyage d'une poudre P1 de UO_2 et d'une poudre P2 de PuO_2 ou de ThO_2 ,

b) tamisage du mélange primaire de poudres,
c) préparation d'un mélange final de
15 poudres ayant la teneur spécifiée en plutonium ou en thorium du combustible par mélange du tamisat obtenu à l'étape b) avec une poudre P3 de UO_2 et, éventuellement, un ou plusieurs adjuvants,

d) pastillage du mélange final de poudres
20 ainsi obtenu, et

e) frittage des pastilles obtenues,
et étant caractérisé en ce qu'on incorpore au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les oxydes de chrome, d'aluminium, de titane, de magnésium, de
25 vanadium et de niobium, leurs précurseurs et les composés inorganiques aptes à apporter l'élément soufre au cours de l'étape e), à au moins l'une des poudres P1, P2 et P3 et/ou au moins l'un des mélanges primaire ou final de poudres.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé est du sesquioxyde de chrome (Cr_2O_3) ou un précurseur de celui-ci.

5 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que, le composé étant du Cr_2O_3 , la teneur massique en Cr_2O_3 du mélange final de poudres est de 500 à 5000 ppm, de préférence de 1500 à 3000 ppm.

10

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé est un composé inorganique apte à apporter l'élément soufre au cours de l'étape e).

15

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la teneur massique du mélange final de poudres en composé est telle qu'il permet d'apporter de 50 à 2000 ppm de soufre élémentaire, de préférence de 50 à 1000 ppm de soufre élémentaire.

20

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 4 ou 5, caractérisé en ce que le composé est de l'oxysulfure d'uranium (UOS).

25

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la teneur massique en UOS du mélange final de poudres est de 440 ppm à 18000 ppm, de préférence de 440 à 9000 ppm.

30

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé est incorporé, en tout ou partie, dans le mélange primaire de poudres au cours de l'étape a) ou 5 entre l'étape a) et l'étape b).

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le composé est incorporé, en tout ou partie, dans le mélange final 10 de poudres au cours de l'étape c).

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé est utilisé sous forme pulvérulente.

15

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur massique en plutonium ou en thorium du mélange primaire de poudres est de 25 à 35%.

20

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur massique en plutonium ou en thorium du mélange final de poudres est de 3 à 12%.

25

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que de la chamotte est ajoutée au mélange primaire de poudres et/ou au mélange final de poudres.

30

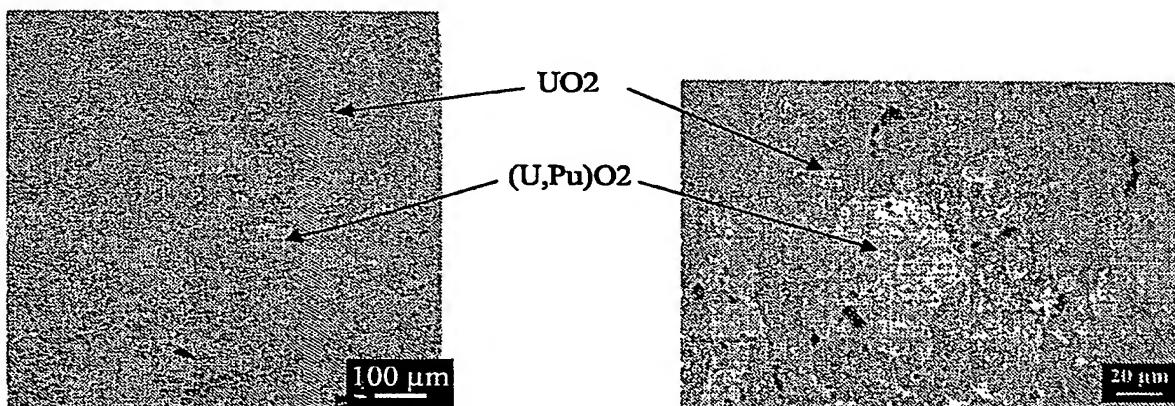
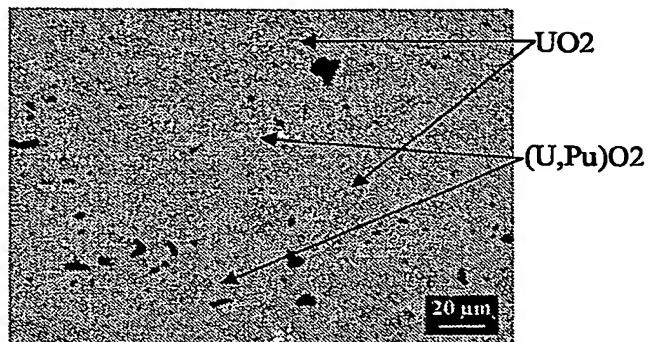
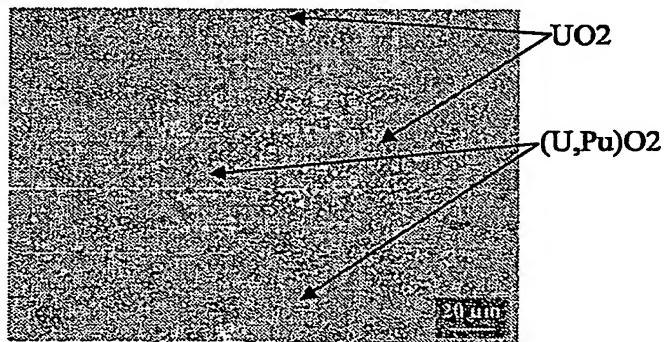
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les adjuvants mélangés au tamisat au cours de l'étape c) sont choisis parmi les agents lubrifiants et les 5 agents porogènes.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le frittage des pastilles est réalisé à une température 10 d'environ 1700°C, sous une atmosphère gazeuse conduisant à un potentiel d'oxygène ΔG_{O_2} de -476 à -372 KJ/mol à la température de frittage.

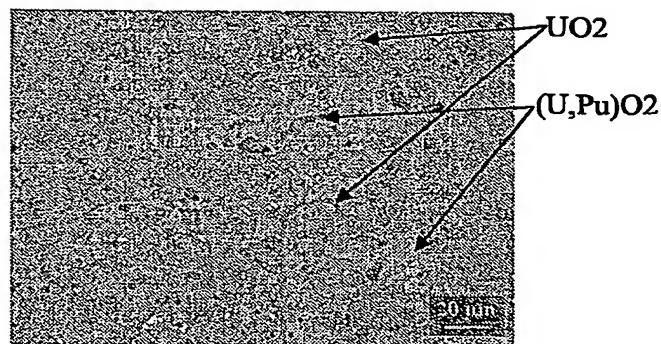
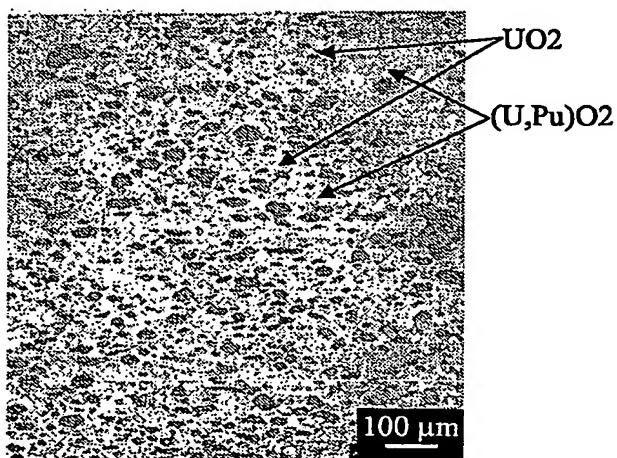
16. Procédé selon la revendication 14, 15 caractérisé en ce que l'atmosphère gazeuse est un mélange d'argon et d'hydrogène humidifié, contenant 5% d'hydrogène et dont la teneur en eau est de 100 à 2500 ppm.

17. Pastille d'un combustible nucléaire à base d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium ou d'oxyde mixte d'uranium et de thorium, susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

1 / 2

FIG. 1**A****FIG. 2****B****FIG. 3****BEST AVAILABLE COPY**

2 / 2

FIG. 4**A****FIG. 5****B****FIG. 6****BEST AVAILABLE COPY**